

## AZ ULTRAIBOLYA FOTOEMISSZIÓS MÉRÉSI MÓDSZER ÉS ALKALMAZÁSA A SZILÁRDTESTEK FIZIKÁJÁBAN

Szász András  
ELTE Szilárdtest Fizika Tanszék

Hallwachs 1887-ben figyelte meg először a fotoemissziót. Elméleti megalapozása Einstein nevéhez (1905) fűződik. Az ő munkája nyomán a fotoemissziót elsősorban a kilépési munka meghatározására használták fel.

Az 1930-as években a kvantummechanika ki-fejlődésével az anyagok optikai vizsgálata is előtérbe került, ezzel együtt a fotoemissziós kutatások is fejlődtek, majd külön jelentőségre tettek szert a fotokatódok széles körű alkalmazásánál.

Az 1950-es évek közepén indult meg a fotoemissziós módszer alkalmazása a fémek elektronállapotainak vizsgálatára, a sávszerkezet tanulmányozására.

A módszer — bár elméletileg rendkívül információgazdag —, nem váltotta be a hozzáfűzött reményeket. A nagyon nehéz kísérleti technika (legalább  $10^{-8}$  torr ultranagy vákuum kedvező maradékgáz spektrummal, legalább  $10^{-12}$ A reprodukálható mérése, nagy intenzitású, nagy stabi-

litású UV fényforrások felhasználása, optikailag megfelelő felületek kialakítása, stb.) nem tette lehetővé, hogy ez a terület gyorsan értékelhető eredményeket szolgáltatson.

Az első, komolyan megalapozott elméleti és kísérleti eredményeket 1964-ben Berglund és Spicer [1] szolgáltatták. Ettől kezdve a módszer rohamos fejlődésnek indult [2], és ma már a szilárdtest elektronállapotok kimérésének elismert eszköze.

Hazánkban már 1960-ban felmerült egy ilyen jellegű mérés lehetősége (Nagy Elemér professzor, ELTE Kísérleti Fizika Tanszék), de a megvalósítás a sok technikai jellegű probléma miatt 7 évet váratott magára [3]. Jelenleg hazánkban az MTA Műszaki Fizikai Kutatóintézetében és az ELTE TTK Szilárdtest Fizika Tanszékén folynak fotoemissziós szilárdtest kutatások. Az előbbi intézetben főleg félvezetők és szigetelőanyagok, az utóbbiban pedig nagyrészt fémek vizsgálata folyik.

A beeső fotonok hatására a szilárdtestből ki-lépő elektronok tulajdonságai (mennyisége, ener-giaeloszlása, szögeloszlása, spinpolarizációja, stb.) rengeteg lényeges információt hordoznak a szilárdtest belső szerkezetéről, elektronállapotairól; az anyagban az elektron-foton, elektron-elektron, elektron-fonon kölcsönhatások lényeges paramé-tereiről; a szilárdtest szennyezőiről, rácshibáiról; a test felületének fizikai és kémiai állapotáról stb.

Természetesen ezek az információk összetetten, a kölcsönhatások egymásra épülve jelentkeznek a mért adatokban. Az előzőekben már említett komoly technikai problémák nagy részét éppen az összetett jelenségek szétválasztása, a jól kont-rollálható és reprodukálható feltételek megterem-tése jelenti.

Viszonylag kevés technikai jellegű problémát tartalmazó mérés a szilárdtestek elektronállapot-sűrűségének (density of states, DOS) mérése.

Az emittált fotoelektronok energiaeloszlása (energy distribution curves, EDC) hordozza a DOS méréshez szükséges információkat.

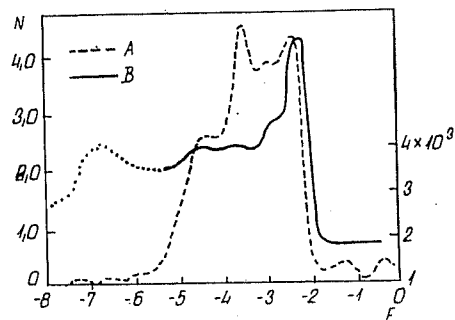
A kísérletek azt mutatják, hogy az elméletileg számított és az EDC-ből kapható DOS nem esik egybe, csak fő struktúrájuk egyezik meg. Az EDC az ún. optikai állapotossűrűségről (pontosabban a fotoemissziós optikai állapotossűrűségről; optical density of states, ODS) ad számot. (1. ábra.) Az eltérés elsősorban abból adódik, hogy a sávok közötti elektronátmenetek a sáv különböző pontjai-ban, különböző valószínűségekkal történnek meg, melyek kísérleti meghatározása az EDC-ből tör-ténő DOS számításokhoz nem egyértelmű; általá-ban konstans mátrixelem közelítéssel történnek a számítások. A másik fő hibaforrás pedig, hogy a fotoemissziós EDC-ben a sávból-sávba elektron-átmeneteken (direkt átmenetek) kívül más átme-netek is vannak (indirekt és nem-direkt átmenetek).

A direkt (vagy vertikális) átmenetekben az egyik sávban meglevő kváziimpulzus a másik sávban is ugyanaz marad, mivel az optikai frek-venciatartományban a beeső hullám hullámszám-vektora  $|k| = \frac{2\pi}{\lambda} = 10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , az elektron

$k$  - vektora mellett elhanyagolható, hiszen a Brillouin-zóna dimenziói  $\frac{\pi}{a} = 10^8 \text{ cm}^{-1}$  („ $a$ ” a rácsávolság). Az elhanyagolást az is alátámaszja, hogy az elektron-fonon szórás szabad úthossza általában jóval nagyobb, mint a behatolási mély-ség.

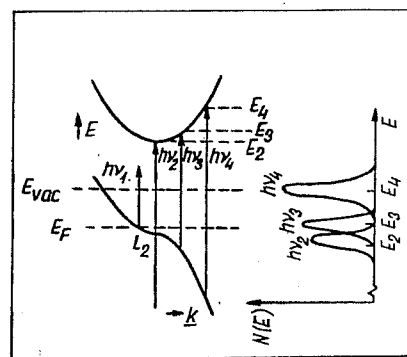
Vannak azonban esetek, amikor a fonon köl-csönhatás jelentőssé válik, (főleg a kilépési küszöb közvetlen közelében). Ekkor tehát már nem ha-nyagolhatjuk el a fonon-elektron kölcsönhatást (indirekt átmenetek).

A fotoemissziós elektronátmenetek egy nagy részében a kváziimpulzus megmaradása nem je-lent kiválasztási szabályt (nem-direkt átmenetek).

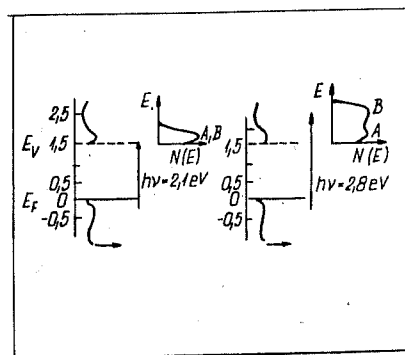


1. ábra. Az elméletileg számított DOS (A) és a kísérletileg kapott fotoemissziós ODS (B) összehasonlítása réz mintán [2]

Ez utóbbiakról még sok vita folyik az irodalom-ban. A direkt és nem direkt átmenetek hatását az EDC-re a 2. ábra mutatja.



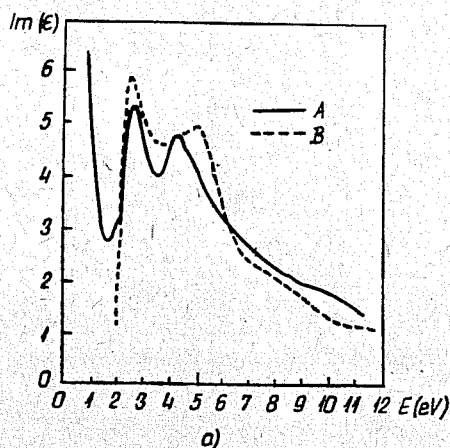
a)



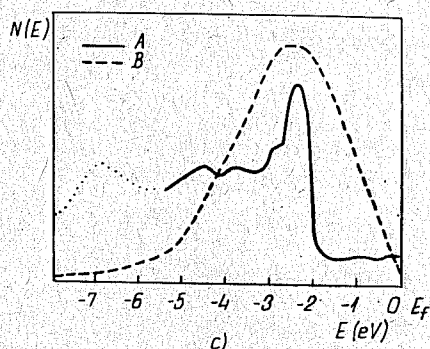
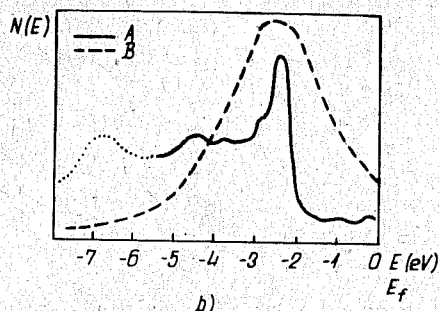
b)

2. ábra. A fotoemissziós direkt és nem-direkt átmenetek által létrehozott eloszlástípusok [1]. A direkt (a) átmenet által létrehozott eloszlás karakterisztikus csúcsokat ad az átmenetre jellemző energiáknál. A nem-direkt átmenetek-ben a kezdeti és végállapotra jellemző csúcsot csak meg-felelő fotonenergiáknál kapjuk meg. Így a foton energiá-jának ( $h\nu$ ) változtatásakor az EDC csúcsok vizsgálatával eldönthető az átmenet jellege.

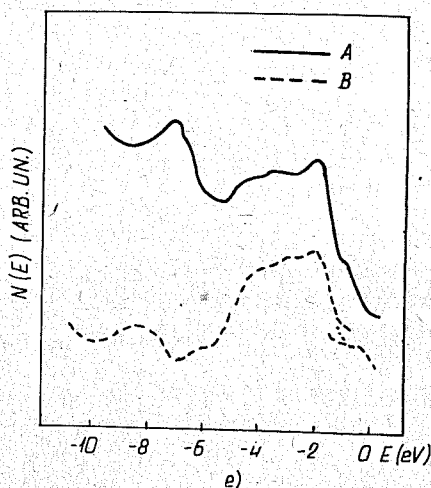
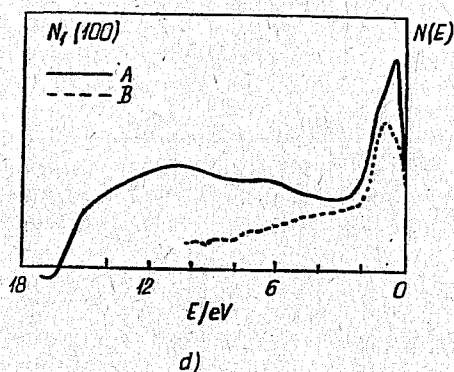
Az UV fotoemisszió (UV photoemission spec-troscopy, UPS) kívül a DOS mérésre ismerünk még módszereket. A Fermi-felület közelében levő állapotok kimérése (De Haas-van Alphen effektus, ciklotron rezonancia, anomális skin effektus, stb.) mellett vannak a mélyebben fekvő sávok vizsgálá-tára szolgáló módszerek, pl. a lágy-röntgen spekt-



3/a ábra. A dielektromos, állandó imaginárius részének elméletileg számított (B) és az UPS-ből kapott (A) görbéinek összehasonlítása réz mintán [2].



3/b, c ábra. Az UPS-ből kapott (A) és az SXS-ből (b) illetve az XPS-ből (c) kapott EDC görbék (B) összehasonlítása [2].



3/d, e ábra. Az UPS-ből kapott (A) és az INS-ből kapott (B) EDC görbék összehasonlítása. (Gyengébb energiafelbontás [10] alapján (d), jó energiafelbontás [9] alapján (e).

roszkópia (soft X-ray spectroscopy, SXS), a röntgenfotoemisszió (X-ray photoemission spectroscopy, XPS), az optikai mérések (optical spectroscopy, OS), az ionneutalizációs módszer (ionneutralisation spectroscopy, INS), a pozitron annihilációs módszer (PA) stb. A 3. ábrán összehasonlítottunk néhány különböző módszerrel mért DOS görbét az UPS megfelelő eredményeivel. Az ábrákon jól látszanak az UPS módszer előnyei, elsősorban kiemelkedően jó felbontóképessége a DOS mérés területén.

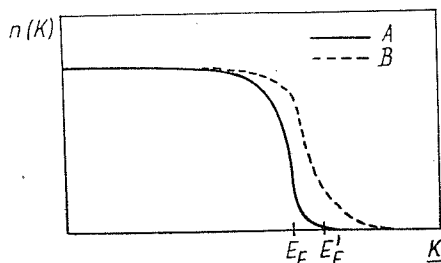
Az UPS jó felbontóképességének köszönhető, hogy a módszer alkalmas a szennyezők által kissé módosított sávszerkezet kimérésére, lokalizált nívek kimutatására is [4].

### Fázisátalakulások vizsgálata

Az előzőekben említett előnyök teszik lehetővé, hogy az UPS fázisátalakulások vizsgálatára is alkalmazható.

A fotoeffektussal a fázisátalakulás közben történt elektronállapot-sűrűségváltozást tudjuk nyomon követni. Ezt a legérzékenyebben a Fermi-nívónál — annak eltolódása miatt —, vagy közvetlenül alatta (pl. átmeneti fémeknél d-sáv) figyelhetjük meg a legjobban. Így a fázisátalakulások vizsgálatánál célunk az, hogy a Fermi-felülethez közeli tartományra érezzük ki a mérést, (l. 4. ábra).

Ebben a tartományban erős zavaró effektusok vannak. Elsősorban az, hogy a Fermi-felület közelében történő méréseket a kilépési küszöb környezetében végezzük. Ekkor viszont nagyon megnő a felület zavaró hatása, és a fonon-elektron szórása módosító hatása is szerepet játszik. Amennyiben karakterisztikus változás játszódik le a Fermi-felületnél jóval mélyebben, akkor ennek

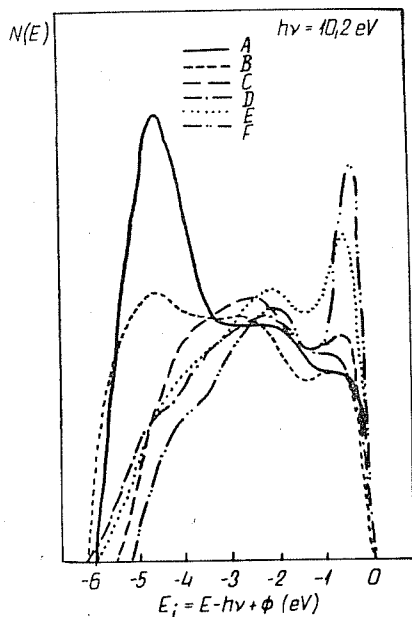


4. ábra A két fázist jellemző eloszlási görbék (A és B) sematikus ábrája. A mérést az  $E_F$  és  $E'_F$  közötti energia-tartományra érdemes kielezni [11].

vizsgálatakor a nagyobb fotonenergia következményeként a bulk elektronok szabad úthossza erősen lerövidül, és a fotonok behatolási mélysége is jelentősen csökken, tehát ismét felületi hatásokkal kell számolnunk.

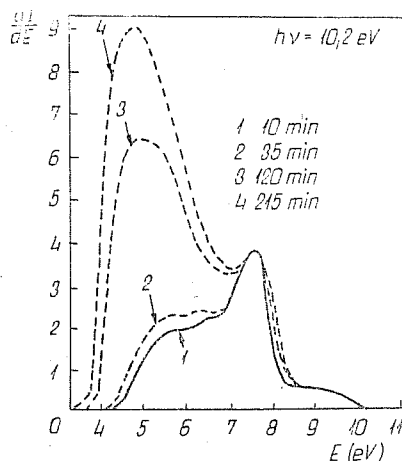
Az order-disorder fázisátalakulás vizsgálat [5], a viszonylag könnyen reprodukálható feltételek, (hiszen a mérés mindig szobahőmérsékleten történhet), és a hatásosan alkalmazható referencia-minta miatt igen sikeres az UPS módszer alkalmazásával. A mérések jól megegyeznek a más módszerekkel (pl. ellenállásmérés) kapott eredményekkel, sőt egyes részletek a probléma mélyebb megértéséhez segítenek hozzá [5].

A mágneses (para-ferro) fázisátalakulások vizsgálata [6], a rendkívül nehéz technikai körülmények, nehezen reprodukálható feltételek miatt az előzőeknél bonyolultabb probléma. Ez a mérési terület most több kutatócentrum érdeklődésének

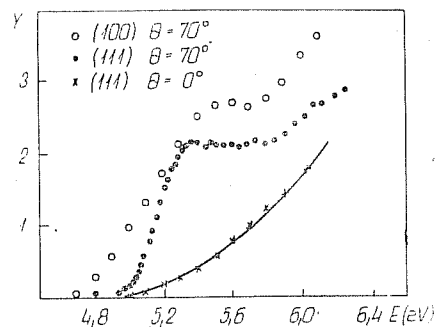


5. ábra. A méréstechnika tökéletesedésével a nikkel mintán mért, oxigénre jellemző csúcs egyre inkább eltűnik az EDC-ből [13]. (A — Blodget és Spicer, 1966; B — Breen, Wooten és Huen, 1967; C — Callcott és MacRae, 1969; D — Vehse és Arakava, 1969; E — Eastman és Cashion, 1971; F — Pierce és Spicer, 1972).

középpontjában áll, így várhatóan ez az alkalmazás hamarosan megbízható, kvantitatív eredmények elérésére is alkalmas lesz.



6. ábra Az ultranagy vákuumban az idő múlásával egyre több felületi szennyező rakódik a mintára, és jellemző csúcsot adnak az EDC-hez [2]. (A mérés réz mintán történt.)



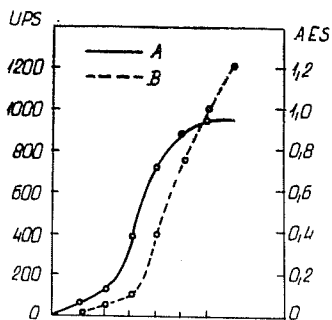
7. ábra Vektoriális fotoemisszió miatt a polarizálatlan fény beesési szögétől függően különböző struktúrák kapunk a kilépési küszöb környékén [14]. (A mérés réz mintán történt.)

### Felületvizsgálati alkalmazások

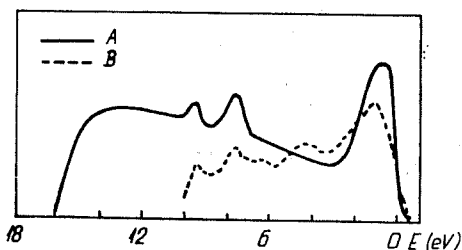
Az első UPS vizsgálatoknál a módszer felület-érzékenysége zavaró tényező volt, sok akadályt jelentett a reális ODS spektrumok felvételéhez. A kísérleti technika fejlődésével (elsősorban a fém-vákuumtechnika jelentős előrehaladásával), a felületre jellemző zavarok egyre inkább eltűntek, és élesedtek a bulk anyagra jellemző struktúrák. (L. 5. ábra.) A felületérzékenység azonban a legjobb vákuumkörülmények között is torzulásokat okozhat (6. ábra).

A jelenlegi UPS vizsgálatok tekintélyes része foglalkozik a felületi jelenségek kutatásával, a felületi DOS, (surface DOS, SDOS) kialakulásával. Ezek a mérések többségükben a fotoemissziós EDC spektrum mélyebb megértését szolgálják, (pl. [7]), de egyre több önálló felületi téma is megjelenik (pl. [8], [12]).

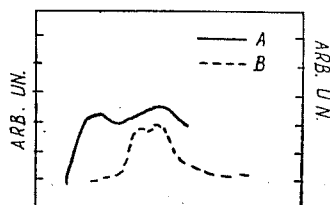
A felületi hatások érzékeny kimutatására az EDC mérésekén kívül a kilépő elektron egyéb tu-



8/a ábra Az UPS érzékenység (A) és az AES csúcsmagasság (B) változásainak összehasonlítása [15].



8/b ábra A szén- és higany-szennyezett nikkel (100) felületéről kapott UPS (A) és INS (B) eloszlásgörbéinek összehasonlítása [10].



8/c ábra Az UPS EDC-ből nikkelre kapott oxigén-súcs (A) és az XPS-sel kapott oxigén-súcs (B) összehasonlítása [16].

lajdonságainak mérése (pl. szögeloszlás) is [8] nagyon jól használható. Különösen figyelmet érdemel az ún. vektoriális fotoemisszió mérése, melynek lényege, hogy a fotoáram a fény beesési szögétől is függ. A kilépési küszöb körül karakterisztikus különbségeket találunk (7. ábra).

Az UPS más felületvizsgáló módszerekkel összehasonlítva (pl. LEED, Augerspektroszkópia, (AES), INS, téremissziós vizsgálatok (field-emission spectroscopy, FES), felületi visszaverődés vizsgálat (surface reflectance spectroscopy, SES) stb., is jó eredményeket szolgáltat. (A 8. ábrán bemutatunk néhány szemléletes összehasonlítást.)

## IRODALOM

1. Berglund C. N.; Spicer W. E.: Phys. Rev. **136A** (1964) 1030 Phys. Rev. **136A** (1964) 1044
2. Krolukowsky W. F.; Spicer W. E.: Phys. Rev. **185** (1969) 882 Phys. Rev. **1B** (1970) 478
3. Nagy E.; Pető G.: Phys. Stat. Sol. **23** (1967) K49
4. Pető G.: Kandidátusi disszertáció (1975)
5. Nagy E.; Pető G.: Phys. Stat. Sol. **34** (1969) K91 Phys. Stat. Sol. **A22** (1974) K135
6. Szász A.: Egyetemi doktori disszertáció (1974)
7. Christensen N. E.; Feuerbacher B.: Phys. Rev. B **10** (1974) 234 Phys. Rev. B **10** (1974) 237
8. Gazduk J. W.: Phys. Rev. B **10** (1974) 5030
9. Rowe J. E.; Ibach H.; Froitzheim H.: Surface Science **48** (1975) 44
10. Hagstrum H. D.; Becker G. E.: Proc. Roy. Soc. (London) **A331** (1972) 395
11. Nagy E.: Akadémiai székfoglaló (1975)
12. Menzel D.: J. Vac. Sci. Technol. **12** (1975) 313
13. Pierce D. T.; Spicer W. E.: Phys. Rev. B **6** (1972) 1787
14. Gertland P. O.; Berge S.; Glagsvold B. J.: Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 916
15. Stocker B. J.: Surface Science **47** (1975) 501
16. Brundle C. R.: Surface Science **48** (1975) 99